

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02002/080299

発行日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(43) 国際公開日 平成14年10月10日(2002.10.10)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

HO 1 M 8/02  
 HO 1 M 4/86  
 HO 1 M 4/88  
 HO 1 M 8/04  
 HO 1 M 8/10

HO 1 M 8/02 E  
 HO 1 M 8/02 P  
 HO 1 M 8/02 R  
 HO 1 M 4/86 B  
 HO 1 M 4/88 K

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2002-578596 (P2002-578596)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2002/002938  
 (22) 国際出願日 平成14年3月26日(2002.3.26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-96953 (P2001-96953)  
 (32) 優先日 平成13年3月29日(2001.3.29)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, US

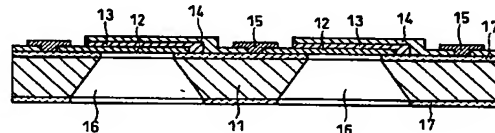
(71) 出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100072431  
 弁理士 石井 和郎  
 (74) 代理人 100117972  
 弁理士 河崎 真一  
 (72) 発明者 藤井 寛  
 大阪府高槻市塚脇1-14-12  
 (72) 発明者 羽藤 一仁  
 大阪府大阪市城東区新喜多1-2-7-2  
 610  
 (72) 発明者 保坂 正人  
 大阪府大阪市北区天満1-19-15-9  
 01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質型薄膜燃料電池およびその運転方法

## (57) 【要約】

従来の燃料電池は、単に相似的に縮小するだけでは、モバイル機器に搭載できる小型化を実現することは困難である。本発明は、半導体プロセスにより、高分子電解質薄膜を用いた小型燃料電池を提供する。本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池は、複数の開口部を有する基板、前記各開口部を覆うように基板上に順次形成された第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層からなる電解質膜-電極接合体、並びに、燃料または酸化剤ガスを前記開口部を経由して第1触媒電極層へ供給するとともに酸化剤ガスまたは燃料を第2触媒電極層へ供給する燃料および酸化剤供給手段を具備する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数の開口部を有する基板、前記各開口部を覆うように基板上に順次形成された第 1 触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第 2 触媒電極層からなる電解質膜－電極接合体、並びに燃料または酸化剤ガスを前記開口部を経由して第 1 触媒電極層へ供給するとともに酸化剤ガスまたは燃料を第 2 触媒電極層へ供給する燃料および酸化剤供給手段を具備する高分子電解質型薄膜燃料電池。

## 【請求項 2】

前記電解質膜－電極接合体が直列または並列に接続されている請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型燃料電池。

10

## 【請求項 3】

複数の開口部を有し、前記各開口部を覆うように順次形成された第 1 触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第 2 触媒電極層からなる電解質膜－電極接合体を具備し、前記電解質膜－電極接合体が直列または並列に接続されている第 2 の基板を具備し、この第 2 の基板が上記基板にそれらの裏面を向き合わせて接合され、両基板の開口部に連なる酸化剤ガスまたは燃料の流路が形成された請求の範囲第 2 項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

## 【請求項 4】

前記第 1 触媒電極層および第 2 触媒電極層が多孔性である請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

20

## 【請求項 5】

燃料が供給される触媒電極膜面上に、水素選択透過膜が積層されている請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

## 【請求項 6】

前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜と保水剤膜の積層体からなる請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

## 【請求項 7】

前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜とクロソオーバー防止膜の積層体からなる請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

30

## 【請求項 8】

前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜と水素選択透過膜の積層体からなり、前記基板の開口部をとおして前記第 1 の電極触媒層へ液体有機燃料を供給する燃料供給手段を具備する請求の範囲第 5 項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

## 【請求項 9】

1 つまたは複数の電解質膜－電極接合体を含む複数のセルブロック、前記セルブロックを直列または並列に接続する接続手段、および前記接続手段を制御して前記セルブロックを直列から並列または並列から直列に切り換える制御手段を具備する請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

40

## 【請求項 10】

1 つまたは複数の電解質膜－電極接合体を含む少なくとも 2 組のセルブロック、前記セルブロックを並列または直列に接続する接続手段、前記セルブロックの出力電圧を検知する電圧検知手段、および前記電圧検知手段により検知される電圧が所定値に満たないとき前記接続手段を制御して前記セルブロックを直列に接続し、電圧が所定値を越えるとき前記接続手段を制御して前記セルブロックを並列に接続する制御手段を具備する請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

## 【請求項 11】

基板上に、第 1 触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第 2 触媒電極層を順次形成して電解質膜－電極接合体を形成する工程、および前記電解質膜－電極接合体に

50

対応する基板の裏面に、前記第1触媒電極層を露出させる開口部を形成する工程を含む高分子電解質型薄膜燃料電池の製造方法。

【請求項12】

触媒作用を有する金属と触媒作用を有しない金属との合金により第1または第2触媒電極層を形成した後、前記開口部を形成する工程中に、前記第1または第2触媒電極層から触媒作用を有しない金属を除去することにより、多孔性の第1または第2触媒電極層を形成する請求の範囲第11項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池の製造方法。

【請求項13】

請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池を一定の運転時間経過後または所定の出力低下が認められた時に、ガス流路または液体有機燃料供給路に酸溶液を充填させ、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に捕捉された陽イオン不純物を置換させて燃料電池から排出させる工程を有する高分子電解質型薄膜燃料電池の運転方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、携帯電話、コンピュータ等の携帯電子情報機器端末、小型電子医療機器あるいは微小電気機械要素等に使用することを目的とした高分子電解質型燃料電池に関する。

背景技術

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと空気など酸素を含有する酸化剤ガスを電気化学的に反応させることにより、電力と熱とを同時に発生させるものである。この燃料電池は、基本的には、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜、および高分子電解質膜の両面に形成された一対の電極、すなわちアノードとカソードから構成される。前記の電極は、通常、白金族金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とし、高分子電解質膜の表面に形成される触媒層、およびこの触媒層の外面に形成される、通気性と電子伝導性を併せ持つ拡散層からなる。

電極に供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスが外にリークしたり、2種類のガスが互いに混合したりしないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットが配置される。これらのシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てられる。これをMEA（電解質膜－電極接合体）と呼ぶ。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に、場合によっては並列に、接続するための導電性のセパレータ板が配置される。セパレータ板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成される。ガス流路は、セパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

これらの溝に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するためには、燃料ガスおよび酸化剤ガスをそれぞれ供給する配管を、使用するセパレータ板の枚数に分岐し、その分岐先を直接セパレータ板の溝につなぐ配管治具が必要となる。この治具をマニホルドと呼び、上記のような燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給配管から直接つなぎ込むタイプを外部マニホルドと呼ぶ。このマニホルドには、構造をより簡単にした内部マニホルドと呼ぶ形式のものがある。内部マニホルドとは、ガス流路を形成したセパレータ板に、貫通した孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔に連絡し、この孔から直接燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給する。

燃料電池は、運転中に発熱するので、電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水等で冷却する必要がある。通常、1～3セル毎に、冷却水を流す冷却部が設けられる。冷却部をセパレータ板とセパレータ板との間に挿入する形式と、セパレータ板の背面に冷却水流路を設けて冷却部とする形式とがあり、後者が多く利用される。これらのMEAとセパレータ板および冷却部を交互に重ねて10～200セル積層し、その積層体を集電板と絶縁板を介して端板で挟み、締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。

上記のような従来の燃料電池の構成では、MEAをセパレータ板で挟んだ単セルを厚み方向に積層した構造であり、これを単に相似的に縮小するだけでは、モバイル機器に搭載で

10

20

30

40

50

きる容積を実現することは容易ではない。また、直列接続するために厚み方向に積層するだけでは、燃料や酸化剤ガスを各単セルへ供給することは困難である。さらに、電極触媒層や高分子電解質膜の厚みや面積が小さくなるほど製造上の取り扱いが困難になる。

また、燃料電池の出力は、温度などの周囲の環境に依存するところが多い。そのため従来の燃料電池をそのままモバイル機器へ搭載するのは難しい。例えば、燃料電池始動時はセル温度が通常運転時より低いから、燃料電池の出力は低く、セル温度が通常運転温度に上がるまで機器を駆動することができないことがある。このため、モバイル機器への搭載が難しい。

本発明は、モバイル機器に適した、高分子電解質膜を用いた小型燃料電池を提供することを目的とする。

10

本発明は、また、半導体プロセスを用いた燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池は、複数の開口部を有する基板、並びに、前記開口部を覆うように基板上に順次形成された第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層からなる電解質膜－電極接合体を具備する。前記電解質膜－電極接合体は、直列または並列に接続される。この燃料電池は、さらに、燃料または酸化剤ガスを前記開口部を経由して第1触媒電極層へ供給するとともに酸化剤ガスまたは燃料を第2触媒電極層へ供給する燃料および酸化剤供給手段を有する。酸化剤ガスが空気であるときは、カソード側の触媒電極層を空气中に露出させればよい。

20

本発明は、さらに、複数の開口部を有し、前記各開口部を覆うように順次形成された第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層からなる電解質膜－電極接合体を有し、前記電解質膜－電極接合体が直列または並列に接続されている第2の基板を具備し、この第2の基板が上記基板にそれらの裏面を向き合わせて接合され、両基板の開口部に連なるガス流路が形成された高分子電解質型燃料電池を提供する。

前記第1触媒電極層および第2触媒電極層は、好ましくは多孔性である。

水素ガスが供給される触媒電極膜面上には、水素選択透過膜が積層されていることが好ましい。

前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜と保水剤膜の積層体からなることが好ましい。

30

前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜とクロスオーバー防止膜の積層体からなることが好ましい。

前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜と水素選択透過膜の積層体からなり、前記基板の開口部をとおして前記第1の電極触媒層へ液体有機燃料を供給する燃料供給手段を具備するのが好ましい。

本発明は、1つまたは複数の電解質膜－電極接合体を含む複数のセルブロック、前記セルブロックを直列または並列に接続する接続手段、および前記接続手段を制御して前記セルブロックを直列から並列または並列から直列に切り換える制御手段を具備する高分子電解質型薄膜燃料電池を提供する。

前記の制御手段は、セルブロックの電圧を検知する電圧検知手段と協働して、セルブロックの電圧が所定値に満たないときセルブロックを直列に接続するように働かせるのが好ましい。

40

また、本発明は、1または複数の電解質膜－電極接合体を含む少なくとも2組のセルブロック、前記セルブロックを並列または直列に接続する接続手段、前記セルブロックの出力電圧を検知する電圧検知手段、および前記電圧検知手段により検知される電圧が所定値に満たないとき前記接続手段を制御して前記セルブロックを直列に接続し、電圧が所定値を越えるとき前記接続手段を制御して前記セルブロックを並列に接続する制御手段を具備する高分子電解質型薄膜燃料電池を提供する。

本発明は、基板上に、第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層を順次形成して電解質膜－電極接合体を形成する工程、および前記電解質膜－電

50

極接合体に対応する基板の裏面に、前記第1触媒電極層を露出させる開口部を形成する工程を含む高分子電解質型薄膜燃料電池の製造方法を提供する。

触媒作用を有する金属と触媒作用を有しない金属との合金により第1または第2触媒電極層を形成した後、前記開口部を形成する工程中に、前記第1または第2触媒電極層から触媒作用を有しない金属を除去することにより、多孔性の第1または第2触媒電極層を形成するのが好ましい。

本発明は、さらに、上記の高分子電解質型燃料電池を一定の運転時間経過後または所定の出力低下が認められた時に、ガス流路または液体有機燃料供給路に酸溶液を充填させ、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に捕捉された陽イオン不純物を置換させて燃料電池から排出させる工程を有する高分子電解質型薄膜燃料電池の運転方法に関する。

10

発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池は、基板に複数の開口部が設けられており、前記各開口部を覆うように、基板上に第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、第2触媒電極層の順序で積層された電解質膜-電極接合体(MEA)が配置されている。そして、基板上に設けられている電解質膜-電極接合体は、直列または並列に接続される。

さらに、本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池の運転方法は、一定の運転時間あるいは所定の出力低下が認められた時に、ガス流路あるいは液体有機燃料供給路に酸溶液を充填させる工程を備えている。これにより、水素イオン伝導性高分子電解質膜に捕捉された不純物イオンを交換し燃料電池から排出させることも同時に可能となる。例えば、Na、Ca等水に起因する陽イオンやFe、Cr、Ni等の金属イオンを除去するためには、HNO<sub>3</sub>等の酸により水素イオン伝導性高分子電解質膜を再生すればよい。

20

以下に、本発明による燃料電池の構成例を図1～図10を参照して説明する。ここに用いられた構造図は理解を容易にするためのものであって、各要素の相対的大きさや位置関係は必ずしも正確ではない。

実施の形態1

図1は本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池を示す断面図であり、図2は同電池を第2触媒電極層側から見た平面図である。図3は同電池の作製プロセスを示す断面図である。

これらの図において、11は基板を表す。基板11は、複数の開口部16を有しており、この開口部を覆うようにMEAが設けられている。MEAは、第1触媒電極層12、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜13、および第2触媒電極層14の積層体からなる。このMEAは、導電体15により直列または並列に接続される。この基板の外側には、第1触媒電極層および第2触媒電極層に、それぞれ燃料および酸化剤ガスを供給するための流路を設けた構造体(図示しない)が配置される。

30

図3を参照してこの薄膜燃料電池の製造方法について説明する。

基板11として(100)面でカットしたSi単結晶基板を用いる。基板11上の表裏両面に、マスク層17として厚さ0.25μmの窒化シリコン膜を化学蒸着法で形成する(図3の(a))。原料には、ジクロロシランとアンモニアを用いる。このマスク層17は、基板11にエッチングにより開口部16を設ける工程において保護膜として働く。開口部を形成する部分の基板裏面のマスク層は、反応性イオンエッチングにより除去してエッチングホール18を形成する。

40

続いて、基板の表面に第1触媒電極膜12をスパッタ法で形成する(図3の(b))。本実施の形態1では、第1触媒電極膜をアノードとする。アノードは、厚さ0.01～0.05μmのPt-Ru合金である。成膜時には、Pt-Ru-Alの3元系の合金からなるターゲットを用いる。これは、基板に開口部16を形成した後に、Alをエッチングにより除去して、ガス拡散性に優れた多孔性の電極膜を形成するためである。第1触媒電極膜12を形成した後に、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜13を形成する。電解質薄膜13としては、パーフルオロスルホン酸系の高分子を用いる。具体的には、5%のパーフルオロスルホン酸溶液(デュポン社製のナフィオン)を300rpmで15秒間スピニングし、135℃で30分間熱処理を行う。この操作を繰り返すことにより、水素イオン

50

伝導性高分子電解質薄膜の膜厚を制御することが可能である。電解質薄膜13の膜厚は0.5~5 $\mu\text{m}$ とする。その後、カソードに対応する第2触媒電極膜14をスパッタ法により形成する(図3の(c))。膜厚は0.01~0.05 $\mu\text{m}$ である。Pt薄膜であるが、形成時はPt-Alの合金薄膜として形成し、最終的にAlをエッチングにより除去してガス拡散性に優れた多孔性の薄膜とする。

上記のようにしてMEA部分を形成した後に、80℃に加熱した30~50体積%のKOH水溶液によりSi基板をエッチングして開口部16を形成する(図3の(d))。(100)面でカットしたSi単結晶基板を用いることにより、(111)面が優先的にエッチングされる。次いで、電極膜12の下側の保護膜17を、スパッタエッチングにより除去する。その後、前記と同様のKOH水溶液により、電極触媒膜中のAlをエッチング除去し、ガス拡散性に優れた多孔性の電極膜を得ることができる。電極膜12の下側の保護膜17は、上記エッチングホール18を形成する際に、反応性イオンエッチングにより除去することもできる。この方法によれば、開口部16を形成する際に、電極触媒膜中のAlをエッチング除去することができる。

最後に、隣接するセルを直列に接続するために、第1触媒電極膜と第2触媒電極膜を接続する導電体15を形成する(図3の(e))。例えば、Cr、Ni、Au等を導電体15としてスパッタ法あるいは蒸着法により膜厚0.05~0.3 $\mu\text{m}$ で形成する。本実施の形態では、図1の断面図に示すとおり、各単セルを直列接続している。しかし、並列接続も可能なことは明らかである。

本実施の形態では、単位セルを構成する電極面積を0.01 $\text{cm}^2$ とする。開口部16から燃料ガスである水素ガスを供給するためにガス流路体を設ける。ガス流路体は、(100)面でカットしたSi単結晶基板を用いて作製する。カソードである第2触媒電極側は、空気を供給するために、特にガス流路体等は設けず開放状態とする。このような構成の本発明の薄膜燃料電池を75℃に保ちながら、加湿した水素ガスを開口部16より供給すると、電流を外部に出力しない無負荷時には、単セル当たり0.91Vの開路電圧を示し、単セル当たり0.03~0.1W/ $\text{cm}^2$ の出力を得られる。室温でも動作可能であり、75℃で作動させたときの1/3~1/10程度の出力が得られる。

本実施の形態では、第1触媒電極膜をアノードとした。しかし、第2触媒電極膜をアノードとした場合にも本発明が有効であることは明らかである。また、本発明の作製プロセスとして、MEA部を形成した後に開口部16を形成する順序で説明した。しかし、この順序が入れ替わっても本発明が有効であることは明らかである。さらに、上記の例では、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜をスピコートにより形成している。しかし、プラズマ重合法をはじめ他の製造方法により水素イオン伝導性高分子電解質薄膜を形成することも可能である。

#### 実施の形態2

図4に本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池の縦断面図を示す。実施の形態1との相違点は、2枚の基板11が、MEAを形成していない面で接合されていることである。この構造により、実施の形態1の2倍の単セルの集積化が容易に実現できる。

基板11には、燃料ガスを全セルに供給するためにガス流路19を備えている。図5にMEAと反対側から見た基板の平面図を示す。(100)面でカットしたSi単結晶基板に異方性エッチングプロセスを適用することにより、所定の幅を持つガス流路19を開口部16と同時に形成することが可能である。この例では、各単セルの開口部を連絡するガス流路を蛇行形状に配列している。しかし、このガス流路の配列は、平行流等他のガス流路形状でもよいことは明らかである。

#### 実施の形態3

図6に本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池の縦断面図を示す。実施の形態1との相違点は、第2触媒電極層がアノードであること、および基板21として他の材料を用いたことである。基板21としては、ガラス、ステンレス鋼、ポリイミドフィルムなどが用いられる。

ガラス基板のエッチングは、室温の30重量%のHF水溶液を用いる。ステンレス鋼基板

10

20

30

40

50

は、60℃に加熱した塩化鉄水溶液を用いる。また、ポリイミドフィルムはKOH等のアルカリ溶液によりエッチングを行い開口部を形成する。なお、これらの基板のエッチングでは、Si単結晶と異なり等方性エッチングとなる。

ガラス基板をはじめ、様々な基板材料が使用できるため、燃料電池の低コスト化の点で有効である。また、基板21にポリイミドフィルム等の可撓性材料を使用すれば、曲線状や円筒形の燃料電池を容易に実現できる。従って、小型機器への応用の観点から有効である。

#### 実施の形態4

図7に本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池の縦断面図を示す。実施の形態1との相違点は、アノードの水素ガス供給側の面上に水素選択透過膜が形成されていることである。

10

水素選択透過膜31は、基板11上に直接成膜されている。この水素選択透過膜31の上に第1触媒電極膜が形成される。水素選択透過膜31としては、厚さ0.005～0.08μmのPd薄膜をスパッタ法あるいは蒸着法により形成する。その結果、ガソリン、天然ガス、メタノール等を改質して製造した水素を燃料にした場合には、アノードへのCO等の不純物吸着が防止できる。従って、高分子電解質型薄膜燃料電池の耐久性の観点から有効である。実施の形態1と比較すると、出力電圧の経時変化が30%程度向上する。

#### 実施の形態5

図8に本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池の縦断面図を示す。実施の形態1との相違点は、MEAを構成する電解質薄膜が、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜と保水剤膜の積層体からなることである。

20

実施の形態1と同様にして、第1触媒電極層12上に高分子電解質薄膜13aをスピンコートにより形成した後に、保水剤膜32aを形成する。この工程を繰り返して、3層の高分子電解質薄膜13a、13b、13cと2層の保水剤膜32a、32bからなる積層体とした。保水剤膜としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム等の酸化物を用いる。その作製には、スパッタ法を用いる。膜厚は、0.01～0.08μmである。保水剤層32a、32bは、燃料電池の反応により生成するカソード側のH<sub>2</sub>Oを電解質膜内に吸着保水する作用がある。パーフルオロスルホン酸に代表される高分子電解質の水素イオン伝導性は、高分子膜の含水率に大きく影響される。従って、保水剤膜を導入することにより水素イオン伝導性が向上し、薄膜燃料電池の発電効率が改善される。実施の形態1と比較して、出力が10～30%程度向上する。

30

#### 実施の形態6

本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池は、MEAを構成する電解質薄膜が、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜とクロスオーバー防止膜の積層体からなる。すなわち、図8における保水剤膜32a、32bの代わりにクロスオーバー防止膜を用いている。

実施の形態1と同様にして、第1電極触媒層12上に高分子電解質薄膜をスピンコートにより形成した後に、クロスオーバー防止膜を形成する。この工程を繰り返して、3層の高分子電解質薄膜と2層のクロスオーバー防止膜からなる積層体とする。クロスオーバー防止膜としては、電極触媒である厚さ5～10nmのPt薄膜を用いる。その作製には、スパッタ法あるいは蒸着法を用いる。

40

本発明の薄膜燃料電池では、高分子電解質薄膜の膜厚が小さいために、反応ガスが拡散して対極上で反応する可能性があり、特性の低下が懸念される。そこで、触媒材料であるクロスオーバー防止膜を高分子電解質薄膜と積層することにより、クロスオーバーした燃料ガスと酸化剤ガスをクロスオーバー防止膜上で反応させることにより、対極上での反応を防止して出力の低下を防止する。この結果、クロスオーバー防止膜を導入することにより反応ガスの対極上での反応を抑制し、薄膜燃料電池の発電効率が改善される。実施の形態1と比較して、出力が5～30%程度向上する。

さらに本実施の形態において、実施の形態5で説明した保水剤膜をクロスオーバー防止膜と積層させることにより、保水作用が向上して、さらに10～25%程度の出力の改善が図れる。

50



## 実施の形態 7

本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池は、水素選択透過膜が高分子電解質薄膜と積層体を構成している点が実施の形態 1 と異なる。実施の形態 1 と同様にして、第 1 電極触媒層 12 上に高分子電解質薄膜をスピンコートにより形成した後に、水素選択透過膜である厚さ 0.01 ~ 0.05  $\mu\text{m}$  の Pd 薄膜をスパッタ法あるいは蒸着法により形成する。この工程を繰り返して、3 層の高分子電解質薄膜と 2 層の水素選択透過膜からなる積層体とする。

本実施の形態では、実施の形態 1 ~ 6 とは異なり、燃料としてメタノールをはじめとする液体有機燃料を使用する。そのため、液体有機燃料が対極へクロスオーバーすることが課題である。従って、MEA を構成する電解質膜中に水素選択透過膜を形成することによって、アノード側からカソード側への液体有機燃料のクロスオーバーを防止できる点で有効である。

10

本実施の形態では、単位セルを構成する電極面積を 0.01  $\text{cm}^2$  とし、液体有機燃料としてメタノール水溶液（濃度：40 重量%）を、基板に形成した開口部より供給する。カソードである第 2 触媒電極側は、空気を供給するために、特にガス流路体等は設けず開放状態とした。この薄膜燃料電池を 75℃ で作動させた場合、単セル当たり 0.01 ~ 0.05  $\text{W}/\text{cm}^2$  の出力を得られる。また、室温でも動作が可能であり、75℃ で作動させた場合の 1/3 ~ 1/10 程度の出力を得られる。

## 実施の形態 8

上記のような高分子電解質型薄膜燃料電池を一定時間運転した後または所定の出力低下が認められた時に、ガス流路あるいは液体有機燃料供給路に酸溶液を充填させる工程を付加して運転する。これにより、水素イオン伝導性高分子電解質膜に捕捉された不純物イオンを交換し、燃料電池から排出させることも同時に可能となる。例えば、Na、Ca 等の水に起因する陽イオンや Fe、Cr、Ni 等の金属イオンを除去するためには、 $\text{HNO}_3$  等の酸により処理して水素イオン伝導性高分子電解質膜を再生すればよい。

20

## 実施の形態 9

図 9 は以上に説明した 1 または複数の電解質膜—電極接合体を含む複数のセルブロックを直列または並列に接続を切り替えることのできる切替手段を具備する燃料電池を示す。

基板 41 には、1 または複数の電解質膜—電極接合体を含むセルブロック 40 が 2 組設けられている。各セルブロックは、通常直列または並列に接続された複数の電解質膜—電極接合体からなるが、1 の電解質膜—電極接合体から構成しても良い。2 組のセルブロックおよびそれらの接続を切り換える切替手段 43 が電源部を構成する。この電源部には、電圧検知手段 48 および制御手段 49 が接続されている。制御手段 49 は、電圧検知手段 48 で検知した電圧が所定値に満たないときは、セルブロック 40 を直列に接続し、検知した電圧が所定値以上のときはセルブロックを並列に接続するように、切替手段を 43 を制御する。

30

機器を駆動するに際しては、電池の出力は、機器に安定した電圧および出力を供給するために、直流—直流変換器を介して機器に入力される場合がある。特に、携帯電源で動作することのできる電子機器の多くはそうである。そのため、機器への入力電圧に多少の変動は許容できるようになっている。しかし、電池の出力電圧が直流—直流変換器の入力電圧範囲外となった場合、直流—直流変換器の変換効率が大幅に低下するか、さらには、機器を駆動させることが不可能になってしまう。そこで、燃料電池の出力電圧が機器の動作電圧、あるいは直流—直流変換器の入力電圧範囲外となった場合、電源部のセルを並列接続から直列接続に、あるいは直列接続から並列接続に切り換えることによって、電源部の出力電圧を一時的に上昇あるいは降下させ、機器を駆動することが可能となる。本発明により、例えば起動直後のような低出力時であっても、機器を駆動させることのできる燃料電池を提供することができる。

40

燃料電池の通常運転時においては、図中の複数のセルブロック 40 は並列に接続されている。この場合、起動時等の低出力時には、電圧検知手段 48 によって検知された電圧があらかじめ設定した値  $V_1$  より小さいと、制御手段 49 により切替手段 43 が駆動され、セ

50



ルブロック 40 は並列接続から直列接続に切り替えられる。それにより、電源部の出力電圧が上昇し、燃料電池は低出力時であっても、機器を駆動することが可能となる。したがって、制御手段 49 において、電圧検知手段 48 により検知された電圧と比較する基準となる電圧値は、駆動すべき機器の入力電圧あるいは駆動すべき機器付属の直流-直流変換器の入力下限値付近であることが望ましい。

燃料電池が機器を駆動するにつれて、セル温度が上昇するなどにより、出力特性が向上し、電源部の電圧が、並列接続されたセルブロックで機器を駆動するのに十分に上昇した場合は、制御手段 49 において、あらかじめ設定した値  $V_2$  に対して大きいと判定される。従って、制御手段により切替手段 43 が駆動され、セルブロックは並列に接続され、通常運転に戻る。制御手段 49 において判定基準となるもう一つの電圧値は、並列接続でも機器駆動が可能な電圧、すなわち切り替えることのできる接続数  $\times V_1$  となる。

本実施の形態においては、通常運転時に比べて燃料電池の出力が低下した場合に、燃料電池の出力電圧を向上させる例を説明したが、逆もまた可能である。すなわち、通常運転時に比べて、機器の運転モードにより機器の消費電力が大きく低下した場合、特に燃料電池が開回路に近い状態になった場合、燃料電池の出力電圧が、直流-直流変換器の入力電圧の上限値を超えてしまう場合である。この場合は、燃料電池を直列から並列に接続し、燃料電池の出力電圧を降下させることにより、回避することが可能である。

実施の形態 10

より具体例な実施の形態を図 10 に示す。

基板 51 には、実施の形態 1 と同様にして、電解質膜-電極接合体 (MEA) 50 が複数形成されている。この例では、複数の MEA を含むセルブロック X と Y が形成されている。各セルブロックは、4 個の MEA 50 が直列に接続され、それらが 4 組並列に接続されている。MEA 50 のアノードとなる第 1 触媒電極層 52 は隣接する MEA のカソードとなる第 2 触媒電極層 54 に導電体 55 により直列に接続されている。こうして直列に接続された 4 組のセル列は導電体 56a と 57a または 56b と 57b により並列に接続されている。

セルブロック X および Y の正負の端子は、切替スイッチ SW1、SW2 および SW3 を含む接続回路によって、出力端子 56 および 57 に接続されている。端子 56 と 57 との間には、電圧検知手段 58 および制御手段 59 が接続されている。制御手段 59 は、電圧検知手段 58 が検知する電圧が所定値に満たないときは切替スイッチ SW1、SW2 および SW3 を接点 s 側に接続し、所定値以上の電圧となったときには接点 p 側に接続する。これによって、セルブロック A と B は、直列または並列に接続される。

実施例 1

実施の形態 1 で示した燃料電池 2 台を 75℃ に保持し、アノードには 50℃ の露点となるように加温・加湿した水素を、またカソードには室温の大気をそれぞれ供給し、燃料の利用率 30%、空気の利用率 10%、電流密度 0.1 A/cm<sup>2</sup> で連続運転を行った。一方の燃料電池 (セル A) は、2000 時間連続して運転を実施した。もう一方の燃料電池 (セル B) は、運転時間が 1000 時間に到達した段階で、燃料電池の燃料ガスの流路に 0.1 M の硝酸水溶液を 1 時間、ポンプで循環させた後、水洗した。これらの燃料電池の出力変化を表 1 に示す。1000 時間運転後の酸溶液処理により、初期出力に対する出力低下幅は 70% に減少した。これは、酸による処理により高分子電解質膜から不純物イオンが除去されたためと考えられる。

表 1

	0 時間	1000 時間	2000 時間
セル A	50 mW/cm <sup>2</sup>	40 mW/cm <sup>2</sup>	30 mW/cm <sup>2</sup>
セル B	50 mW/cm <sup>2</sup>	40 mW/cm <sup>2</sup>	36 mW/cm <sup>2</sup>

2000 時間運転後、Fe、Ca、Na イオンによる高分子電解質膜中のイオン交換サイトの置換率を分析した。結果を表 2 に示す。酸処理を途中で実施したセル B は、置換率が

10

20

30

40

50

確実に減少した。

表 2

	セルA	セルB
$\text{Fe}^{3+}$	0.8%	0.1%
$\text{Ca}^{2+}$	0.15%	0.03%
$\text{Na}^+$	0.11%	0.02%

この運転方法により、燃料電池を分解することなく、燃料電池内の不純物イオンの除去が可能である。この結果、メンテナンスの簡便化が図れる点で有効である。

10

#### 実施例 2

実施の形態 1 で述べた電極面積  $0.01 \text{ cm}^2$  の単位セルを 4 セル直列に接続し、それら 4 組を並列に接続してセルブロック X および Y を作製した。

まず、セルブロック X と Y を単に並列接続した電源部について、動作させた。この電源部により動作させる機器として、電圧 12 V、消費電力 6 mW の機器を、また直流-直流変換器には、入力 3 V ~ 7 V、出力 12 V のものを用いた。これら電源部に、燃料として加湿した水素ガスを、酸化剤ガスとして空気をそれぞれ供給し、セル温度 75℃ で 0.91 V の開回路電圧が得られた。この電源部を機器および直流-直流変換器に接続すると、機器は駆動した。このときの燃料電池の出力は、6.4 mW (3.2 V - 2.0 mA) であった。

20

一方、前述の燃料電池を発電終了後一週間放置した。その後に、燃料として加湿した水素ガスを、酸化剤として空気をそれぞれ供給し、室温において同様に機器の運転を試みたところ、機器は駆動しなかった。このとき電源部の出力は、6.4 mW (1.6 V - 4.0 mA) であった。燃料電池の出力電圧が、直流-直流変換器の入力電圧範囲以下になっていたために、機器が駆動しなかったものと思われる。しかし、時間の経過と共に徐々に出力が上昇し、およそ 5 分後に、機器の運転が可能となった。このときの出力は、6.3 mW (3.0 V - 2.1 mA) であった。これは、加湿した水素ガスを供給し続けたために、徐々に高分子電解質が含水状態になり、電解質の抵抗が下がったか、またはセル温度が上昇したかのいずれかであると考えられる。

次に、図 10 のように構成した燃料電池について試験をした。なお、スイッチ SW1、SW2 および SW3 を接点 p から s 側へ切り換える電圧 V1 は 3 V、接点 s から p 側へ切り換える電圧 V2 は 6 V と設定した。

30

この燃料電池を発電終了後一週間放置した後に、燃料として加湿した水素ガスを、酸化剤として空気をそれぞれ供給し、室温において同様に機器の運転を試みたところ、機器の駆動は即座に可能であった。このとき電源部では、セルブロックは直列接続になっており、その出力は、6.4 mW (3.2 V - 2.0 mA) であった。機器駆動開始 4 分後に、セルブロックの接続は直列から並列に切り替わり、通常運転になった。すなわち、全く切替の行わない通常運転時においては、燃料電池起動直後には機器を駆動することはできず、機器駆動まで 5 分の時間を要した。これに対して、燃料電池の直列-並列の切替手段を具備することにより、燃料電池起動直後であっても即座に機器を駆動することが可能となった。

40

本実施例においては、2 つのセルブロックの直列-並列の切替を行うようにしたが、切替を行うセルブロックは 2 つに限定するものではなく、それ以上の複数のセルブロックにおいて切替が行うことが可能である。また、本実施例においては、セルブロックを同一基板上に作製したが、異なる基板上において作製しても同様の結果を得ることができる。

#### 産業上の利用の可能性

以上のように本発明によれば、半導体プロセスを応用することにより、非常に微少な燃料電池を可能にするとともに、セルの集積化が可能である。しかも、非常に膜厚が小さい水素イオン伝導性高分子電解質膜を使用するために、本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池は、水素イオン伝導性に優れている。従って、特性の向上を図れる点でも有効である。さ

50

らに、本発明によれば、セル温度、外気温度、湿度等の運転環境により大きな影響を受けることなく、安定して機器を駆動することができる。特に、起動開始時には大きな起動時間の短縮が可能となる。硝酸等の酸で処理することによって、水素イオン伝導性高分子電解質膜中に含まれる不純物を取り除くことが可能である。その結果、長時間安定した燃料電池の運転が可能となる。

【図面の簡単な説明】

図 1 は本発明の実施の形態 1 における燃料電池を示す縦断面図である。

図 2 は同燃料電池の平面図である。

図 3 は同燃料電池の作製プロセスを示す断面図である。

図 4 は本発明の実施の形態 2 における燃料電池を示す縦断面図である。

10

図 5 は同燃料電池の基板の背面図である。

図 6 は本発明の実施の形態 3 における燃料電池を示す縦断面図である。

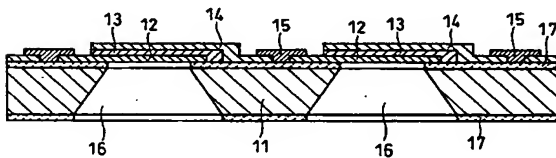
図 7 は本発明の実施の形態 4 における燃料電池を示す縦断面図である。

図 8 は本発明の実施の形態 5 における燃料電池を示す縦断面図である。

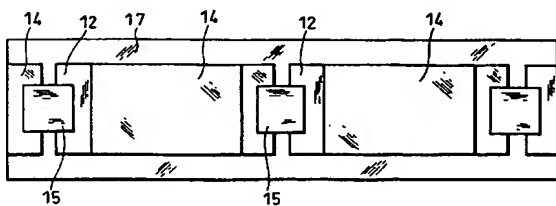
図 9 は本発明の実施の形態 9 における燃料電池のブロック図である。

図 10 は本発明の実施の形態 10 における燃料電池のセルブロックの接続関係を示す図である。

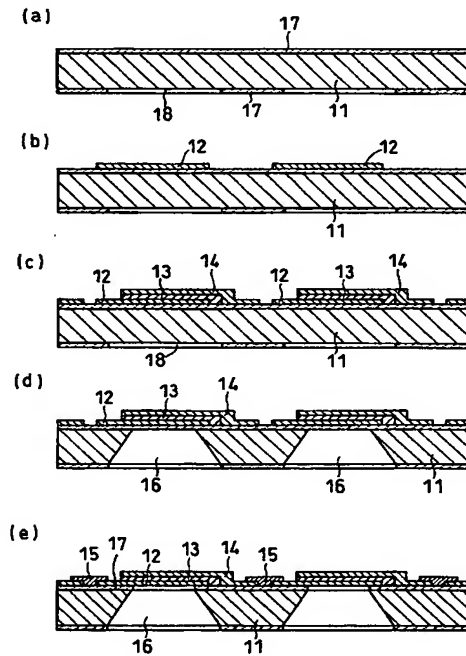
【図 1】  
FIG. 1

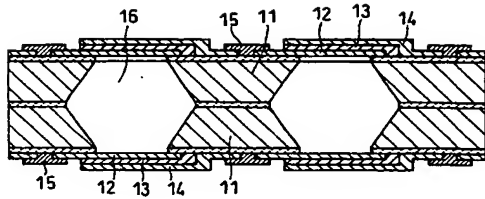
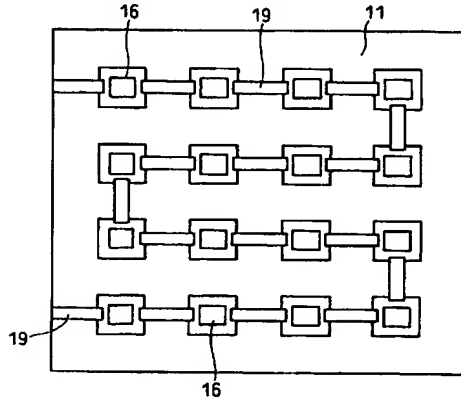
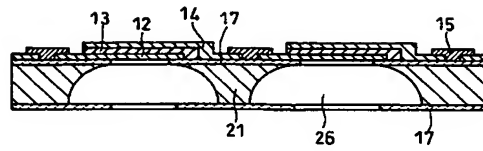
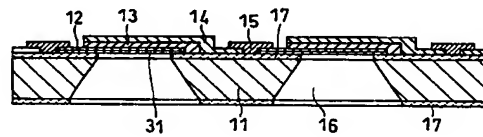
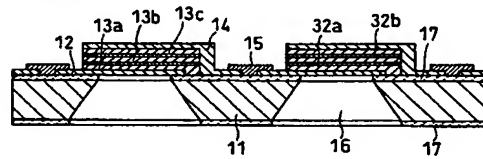
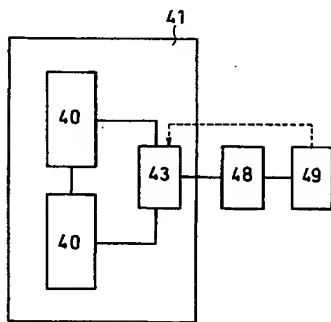
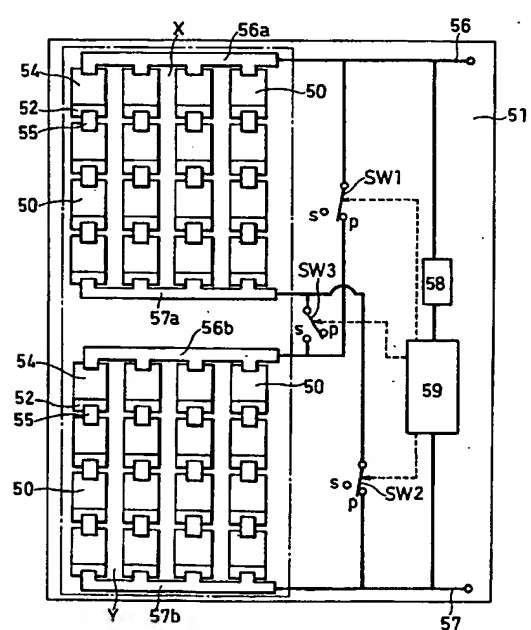


【図 2】  
FIG. 2



【図 3】  
FIG. 3



【図 4】  
FIG. 4【図 5】  
FIG. 5【図 6】  
FIG. 6【図 7】  
FIG. 7【図 8】  
FIG. 8【図 9】  
FIG. 9【図 10】  
FIG. 10

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP02/02938
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. <sup>7</sup> H01M8/24, 8/02  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>7</sup> H01M8/24, 8/02  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-64216 A (Tonen Corp.), 08 March, 1996 (08.03.96), (Family: none)	1-13
A	JP 2000-268836 A (Sony Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), (Family: none)	1-13
P, X P, A	JP 2001-236970 A (Masanori OKUYAMA), 31 August, 2001 (31.08.01), Full text (Family: none)	1-2, 4, 11 3, 5-10, 12-13
P, A	JP 2001-351649 A (Sony Corp.), 21 December, 2001 (21.12.01), (Family: none)	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another division or other special reason (as specified) "U" document referring to an oral disclosure, etc., exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "PP" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the inventive document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 June, 2002 (18.06.02)		Date of mailing of the international search report 09 July, 2002 (09.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/02938

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-15763 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), (Family: none)	1-13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO2/02938
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>1</sup> H01M 8/24, 8/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>1</sup> H01M 8/24, 8/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-64216 A (東燃株式会社) 1996. 03. 08 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-268836 A (ソニー株式会社) 2000. 09. 29 (ファミリーなし)	1-13
P, X P, A	JP 2001-236970 A (奥山 雅博) 2001. 08. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 4, 11 3, 5-10, 12-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に基拠を構成する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	18. 06. 02	国際調査報告の発送日 09.07.02
国際調査機関の名称及び先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原 賀一	4X 9062 電話番号 03-3581-1101 内線 3477



国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/02938
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2001-351649 A (ソニー株式会社) 2001. 12. 21 (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP 2002-15763 A (株式会社東芝) 2002. 01. 18 (ファミリーなし)	1-13

---

 フロントページの続き
(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

H 0 1 M 8/24

H 0 1 M 8/04

P

H 0 1 M 8/04

Z

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/24

E

(72) 発明者 湯浅 浩次

神奈川県茅ヶ崎市平和町 1 - 1 3

(72) 発明者 野口 康孝

奈良県生駒市萩の台 2 - 3 - 1 6

(72) 発明者 渋谷 聡

大阪府枚方市枚方元町 6 - 2 0 - 4 0 7

(72) 発明者 田中 あおい

大阪府大阪市天王寺区四天王寺 1 - 1 3 - 4

(72) 発明者 北條 伸彦

大阪府寝屋川市成田町 9 - 2 5

(72) 発明者 岡田 行広

大阪府交野市妙見坂 5 - 8 - 4 0 1

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**